

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-35800

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月6日

C 02 F 9/00  
1/04  
1/42  
G 03 D 3/00

Z 6647-4D  
D 6647-4D  
C 6816-4D  
7810-2H

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全12頁)

⑭ 発明の名称 写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法及び処理装置

⑮ 特 願 平2-142669

⑯ 出 願 平2(1990)5月31日

⑰ 発 明 者 樽 松 雅 行 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑱ 発 明 者 五 嶋 伸 隆 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法  
及び処理装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 写真処理廃液を加熱して蒸発濃縮せしめ、これによって生じる蒸気を冷却凝縮して凝縮液を得る写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法において、上記蒸発温度を70℃以下とし、該凝縮液を陽イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法。

2. 該陽イオン交換樹脂にH形とNa形の2種類を使用することを特徴とする請求項1記載の写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法。

3. 該陽イオン交換樹脂をNa体とし、蒸発濃縮時の廃液又は凝縮液に酸性物質を添加することを特徴とする請求項1記載の写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法。

4. 該陽イオン交換樹脂をH体とし、陽イオン交換樹脂に接触後の凝縮液にNaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

及びK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の少なくとも一種を添加することを特徴とする請求項1記載の写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法。

5. 蒸発温度を70℃以下として写真処理廃液を加熱し蒸発濃縮せしめ、これによって生じる蒸気を冷却凝縮して凝縮液を得る写真処理廃液の蒸発濃縮処理装置と、該凝縮液を陽イオン交換樹脂と接触させるイオン交換樹脂処理装置を有することを特徴とする写真処理廃液の処理装置。

6. 該陽イオン交換樹脂にH形とNa形の2種類を使用することを特徴とする請求項5記載の写真処理廃液の処理装置。

7. 該陽イオン交換樹脂をNa体とし、蒸発濃縮時の廃液又は凝縮液に酸性物質を添加することを特徴とする請求項5記載の写真処理廃液の処理装置。

8. 該陽イオン交換樹脂をH体とし、陽イオン交換樹脂に接触後の凝縮液にNaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及びK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の少なくとも一種を添加することを

特徴とする請求項5記載の写真処理廃液の処理装置。

### 3 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法及び処理装置に関し、詳しくは、写真用（自動）現像機による写真感光材料の現像処理に伴ない発生する廃液（本明細書において写真処理廃液ないし廃液と略称）を処理する、写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法及び処理装置に関する。

#### 〔従来の技術〕

一般に、ハロンゲン化銀写真感光材料の写真処理は、黑白感光材料の場合には現像、定着、水洗等、カラー感光材料の場合には発色現像、漂白定着（又は漂白、定着）、水洗、安定化等の機能の1つ又は2つ以上を有する処理液を用いた工程を組合せて行なわれている。

そして、多量の感光材料を処理する写真処理においては、処理によって消費された成分をタンク

処理液に補充し、一方、処理によってタンク処理液中に溶出或は蒸発によって濃化する成分（例えば現像液における臭化物イオン、定着液における銀錯塩のような）を除去して処理液成分を一定に保つことによって処理液の性能を一定に維持する手段が採られており、上記補充のために補充液がタンク処理液に補充され、上記写真処理における濃化成分の除去のためにタンク処理液の一部が廃棄されている。

補充液は、水洗の補充液である水洗水を含めて公害上や経済的理由から補充の量を大幅に減少させたシステムに変わりつつあるが、写真処理廃液は自動現像機の処理槽から廃液管（排管）によって導かれ、水洗水の廃液や自動現像機の冷却水等で希釈されて下水道等に廃棄されている。

しかしながら、近年の水質汚濁防止法や各都道府県条例による公害規制の強化により、写真処理液（例えば、現像液、定着液、発色現像液、漂白

定着液（又は漂白液、定着液）、安定液等）の廃棄は、実質的に不可能となっている。このため、各写真処理業者は廃液を専門の廃液処理業者に回収料金を支払って回収してもらったり公害処理設備を設置したりしている。しかしながら、廃液処理業者に依頼する方法は、廃液を貯めておくのにかかるスペースが必要となるし、またコスト的にも極めて高価であり、さらに公害処理設備は初期投資（イニシャルコスト）が極めて大きく、整備するのにかなり広大な場所を必要とする等の欠点を有している。尚、上記公害処理設備としては、以前から、活性汚泥法（例えば、特公昭51-12943号及び特公昭51-7952号等）、蒸発法（特開昭49-89437号及び同56-33996号等）、電解酸化法（特開昭48-84462号、同49-119458号、特公昭53-43478号、特開昭49-119457号等）、イオン交換法（特公昭51-37704号、特開昭53-383号、特公昭53-43271号等）、逆浸透法（特開昭50-22463号等）、化学的処理法（特開昭49-64257号、特公昭57-37396号、特開昭53-

12152号、同49-58833号、同53-63763号、特公昭57-37395号等）等が知られているが未だ十分ではない。

一方、水資源面からの制約、給排水コストの上昇、自動現像機設備における簡易さと、自動現像機周辺の作業環境上の点等から、近年、水洗に替わる安定化処理を用い、自動現像機の機外に水洗の給排水のための配管を要しない自動現像機（いわゆる無水洗自動現像機）による写真処理が、急速に普及しつつある。このような処理では処理液の温度コントロールのための冷却水も省略されたものが望まれている。このような実質的に水洗水や冷却水を用いない写真処理では、自動現像機からの写真処理廃液は水洗処理がある場合と比べて水によって希釈されないため、その公害負荷が極めて大きく、一方に於て廃液量が少ない特徴がある。従って、この廃液量が少ないことにより、給廃液用の機外の配管を省略でき、それにより従来の自動現像機の欠点（例えば配管を設置するために設置後は移動が困難であり、足下スペースが狭

く、設置時の配管工事に多大の費用を要し、温水供給用のエネルギー費を要する等）が全て解消され、オフィスマシンとして使用できるまでコンパクト化、簡易化が達成されるという極めて大きい利点が発揮される。

しかしながら、反面、その廃液は極めて高い公害負荷を有しており、河川はもとより下水道にさえ、その公害規制に照してその廃棄は全く不可能となってしまう。さらにこのような写真処理（実質的に水洗を行わない処理）の廃液量は少ないとはいえず、比較的小規模な処理でも、例えばXレイ感光材料の処理で1日に10L、印刷製版用感光材料の処理で、1日に30L、カラー感光材料の処理では1日に50L程度となり、その廃液の処理は、近年、益々大きな問題となりつつある。

写真処理廃液の処理を容易に行うことを目的とする最近の技術としては、低温蒸発法（特開昭63-287588号）、廃液pHコントロール法（特開昭63-143991号）、熱風加熱蒸発法（特開昭63-107795号）、減圧加熱蒸発法（特開昭63-151301

温度を70℃以下として写真処理廃液を加熱し蒸発濃縮せしめ、これによって生じる蒸気を冷却凝縮して凝縮液を得る写真処理廃液の蒸発濃縮処理装置と、該凝縮液を陽イオン交換樹脂と接触させるイオン交換樹脂処理装置を有することを特徴とする。

本発明の好ましい実施態様は、①該陽イオン交換樹脂にH形とNa形の2種類を使用すること、②該陽イオン交換樹脂をNa体とし、蒸発濃縮時の廃液又は凝縮液に酸性物質を添加すること、③該陽イオン交換樹脂をH体とし、陽イオン交換樹脂に接触後の凝縮液にNaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、及び $\text{K}_2\text{CO}_3$ の少なくとも一種を添加すること、である。

#### （作用）

公害規制値はBOD、COD、有害物質、重金属等からpH、全窒素、汚濁消費量、全リン、浮遊物等があり、これを全てクリアしたものでなければならぬ。しかし、前記従来の方法では、規制のきびしい地域では規制値をクリア出来ないでいる。

号）、スラッジ除去法（特開平1-143683号）、蒸気処理法（特開昭62-201442号法）、凝縮液処理法（特開昭62-201442号）がある。

臭気防止を図ること、蒸留液を処理液として再利用すること等のため上記種々の方法が提案されている。しかしながら、凝縮液は公害規制のきびしい地域の規制値をクリア出来ず、下水に流せないのが現状である。

#### （目的）

そこで、本発明は公害規制のきびしい地域の公害規制値をクリアし、凝縮液の一般河川、海等への排出を可能とすることを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成する本発明の処理方法は、写真処理廃液を加熱して蒸発濃縮せしめ、これによって生じる蒸気を冷却凝縮して凝縮液を得る写真処理廃液の蒸発濃縮処理方法において、上記蒸発温度を70℃以下とし、該凝縮液を陽イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする。

上記目的を達成する本発明の処理装置は、蒸発

尚、詳述すれば、蒸留液（凝縮液）を公害規制のきびしい地域には、そのまま流せない。特にI。消費量、アンモニア濃度、pH値が問題となる。

このため前記特開昭62-201442号の蒸留凝縮液の処理技術がある。しかし、単にこれら方法を使用した場合、コスト的にかなり掛り実用的でない。

しかるに本発明は、コスト的に安価で実用性の高い技術である。

この点を具体的に述べれば、日本の下水道法はI。消費量 220ppm 以下と規制している。また、水質汚濁防止法は窒素成分（アンモニア）120ppm 以下（閉鎖水域）と規制しており、一方、海外の例では、スウェーデンは 30ppm の規制であるし、その他各国でアンモニアの規制はきびしくなる方向にある。

しかるに、本発明の特徴の1つである蒸発温度が70℃以下だと、発生する規制対象成分がアンモニア性窒素が主成分となり、これを陽イオン交換

樹脂により除去することが、廃液処理コスト、排水性能、メンテナンス等全てを総合的に考慮した時に最も有利である。

#### [発明の具体的構成]

以下、本発明について詳述する。

本発明が処理対象とする写真処理廃液はいずれのものであってもよいが、自動現像機から排出されるものが好ましい。

また、本発明に係る処理装置は自動現像機に内蔵されるか、又は近隣に配設されて廃液処理配管を施されることが好ましい。

上記自動現像機はいずれの種類、型式のものでよく、例えばロール状の写真感光材料を、発色現像槽CD、漂白定着槽BF、水洗代替安定槽Sbに連続的に案内して写真処理し、乾燥D後、巻き取る方式のものがある（自動現像機としては、ショートリーダに写真感光材料を案内させる発色現像槽CD、漂白槽BL、定着槽FIX、水洗代替安定槽Sb、第2安定槽を有する態様等種々のものがある。）。

以上含有する時、より効果的である。

#### 写真処理廃液の回収

各処理槽に対し補充液の補充が行われると、オーバーフロー廃液として処理槽から排出されストックタンクに集められる。通常の自動現像機においては、補充液の補充により処理槽の上部からオーバーフローした分が写真処理廃液として処理の対象となる。

ストックタンクを複数個設けること、本発明の蒸発濃縮処理装置を複数個設け、その1ないし2以上をストックタンクとして利用すること（例えば、交互にストックタンクと処理装置として使い分ける）等も包含する。ストックタンクを用い、一定量を1度に処理するようにすれば、写真処理廃液の成分を均一化でき、ストックタンクは写真処理槽から処理装置へのバッファとして有用である。

オーバーフローした写真処理廃液をストックタンクに移す手段としては、案内管を通して自然落下させるのが簡易の方法であるが、途中で熱交換

自動現像機には、通常、補充液タンクがあり、センサーにより写真感光材料の写真処理量を検知し、その検出情報に従い制御装置により各処理槽に補充液の補充が行われる。

なお、写真処理の方式、写真処理槽の構成、補充液の補充方法は、限定されるものではなく、例えば特開昭58-14834号、同48-34448号、同57-132146号及び同58-18631号、特願昭59-119840号、同59-120658号等に示される所謂無水洗方式のものを含めて、他の方式ないし構成のものに対しても本発明の適用が可能である。

本発明による処理を行うことができる写真処理廃液の代表例について例えば特願昭60-259003号に詳述されている。但し、特願昭60-259003号には処理される写真材料がカラー用である場合の写真処理液について主に述べられているが、写真処理廃液は写真処理液を用いてハロゲン化銀写真材料を処理する際に出るオーバーフロー液が用いられる。特にチオ硫酸イオンを含有する時に本発明の効果を良好に奏し、チオ硫酸イオンを20g/l

手段を配置して写真処理廃液の保有している熱エネルギーを採取したり、或は、自動現像機若しくは後述する蒸発濃縮処理装置の熱エネルギーを利用してストックタンクに集められる以前に写真処理廃液を予備加熱、若しくは水分を蒸発させる手段を設けてもよいし、また、ポンプ等より強制移送する場合もあり得る。

また各写真処理槽CD、BF、Sbに写真処理廃液中の成分に相違が有るため、全ての写真処理廃液を一括処理せず、各写真処理槽毎に、若しくは2又は3以上の群に分けられた処理槽の廃液毎にストックタンクを用意して別々に処理する場合も含まれる。特に、銀の回収の点から発色現像槽CDの廃液と、漂白定着槽BF及び水洗代替安定槽Sbの廃液とを分けると有利である。

本発明において、ネガフィルム処理の写真処理廃液とペーパー処理の写真処理廃液とを混合した写真処理廃液を処理することが好ましい。

また、既存の自動現像機等にある廃液タンクに配管しポンプにより廃液をストックタンクへ強制

移送してもよい。更に、自動現像機の廃液タンク自体をストックタンクとして利用することができる。この場合、該ストックタンクの重量を検知してポンプを作動し配管にて廃液を強制移送することが好ましい。廃液タンクにフロートを浮かせて一定以上の液面を検知してポンプを作動させることも既存の自動現像機に対する設置が簡単で好ましい。

尚、本発明によって蒸留濃縮処理される写真処理廃液は、そのpH値はそのままでもよいが、pH9以上、好ましくは9.5以上で蒸発処理すると $S^{2-}$ の生成がなく、 $Ag^+$ が存在しても硫化銀沈澱生成が起こらないため好ましい。また各種の消泡剤（例えばシリコーン系化合物等）を用いることにより、写真処理液中に存在する又は感光材料から溶出する活性剤による蒸発処理時の発泡を抑えることができ極めて有利である。

#### 本発明の処理装置

本発明に用いる蒸留濃縮処理とは、写真処理廃液を蒸留処理することをいい、所謂精留操作の

これらの中でも、最も好ましくは上記Dで、好ましい減圧度は10～100mmHg、より好ましくは20～60mmHgである。上記ヒートポンプ加熱は加熱部温度が低いため、有害成分の発生がない（浮遊物となるイオウの蒸発がゼロとなる。）という利点がある。

なお、本発明における蒸留濃縮処理における濃縮とは、廃液体積を写真処理槽から出た時の体積の2分の1以下にすることであり、4分の1以下が好ましく、更に好ましくは5分の1以下であり、最適には、10分の1以下である。

本発明の好ましい実施態様は、陽イオン交換樹脂にH形とNa形の2種類を使用することであるが、この場合、陽イオン交換樹脂のH形とNa形の2種類の混合比率はH形が5～95%の範囲で、好ましくは30～80%である。

陽イオン交換樹脂のH形とNa形をそれぞれ酸とNaOH、NaCl、 $Na_2CO_3$ 等で再生することも好ましいが、最も好ましくは、NaCl + 酸の混合液で再生すると、陽イオン交換樹脂のH形とNa形の2種が

1つを応用することが可能である。回分蒸留（単蒸留、回分精留を含む）でも連続蒸留でもよく、連続精留に対する連続平衡蒸留法も採用できる。蒸留処理によって純水（水以外の留分の著しく少ないもの）を得ることは写真処理液に有効に水分を供給できる。また共沸蒸留及び抽出蒸留において適当な分離剤を用いることが有利である。本発明においては、所謂水蒸気蒸留によっても処理効果が得られる。なお操作圧についても高压蒸留、常圧蒸留、真空蒸留及び分子蒸留のいずれであってもよい。

本発明において、蒸発温度を70℃以下とさせる好ましい手段は下記である。

- A 常圧で加熱廃液に多量の空気を接触させること、空気量の好ましい範囲は6～60m<sup>3</sup>/1KW-hrである。
- B 常圧で廃液に加熱空気を接触させること。
- C 減圧下で加熱蒸発すること。
- D 減圧下でヒートポンプにより加熱、凝縮すること。

再生され好ましい。

再生液は処理する廃液中に添加することが好ましく、上記Dの場合には処理速度が増加し、特に好ましい。

本発明の別の好ましい実施態様は、陽イオン交換樹脂をNa体とし、蒸発濃縮時の廃液又は凝縮液に酸性物質を添加することであるが、この場合、廃液中に添加する酸は（後記）カラムへ直接またはストックタンクへ入れることが好ましい。

蒸留液への添加は好ましくは無機酸である。

凝縮部または凝縮後または樹脂（Resin）と接触後、好ましくは廃液へ添加することであり、

Resinの再生頻度が少なく済む。該Resinは弱陽イオン交換樹脂が好ましい。

本発明の別の好ましい実施態様は、陽イオン交換樹脂をH体とし、陽イオン交換樹脂に接触後の凝縮液にNaOH、KOH、 $Na_2CO_3$ 、及び $K_2CO_3$ の少なくとも一種を添加することであるが、この場合、Resinは強陽イオン交換樹脂が好ましい。

NaOH、KOH、 $Na_2CO_3$ 、及び $K_2CO_3$ の少なくとも

一種は 0.1～5g/l の範囲が好ましい。

NaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$  の少なくとも一種の中でも  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  がより好ましい。

樹脂量は被処理蒸発濃縮水 1 l 当り 50～200 ml であることが好ましい。

先ず、後記実施例に用いた写真処理廃液の蒸発濃縮処理装置（第 1 実施例）について第 1 図の断面図を用いて詳述する。

減圧に耐える減圧蒸発濃縮カラム（以下単にカラムという）1 内に、上記自動現像機等から排出される写真処理廃液を注入貯留し、該カラム 1 の上部蒸気凝縮部 5 には、減圧手段 7 を接続して、減圧するようにする。大気圧より低い減圧下では、そのものの沸騰点以下で沸騰が起こることは知られており、この装置では、減圧下で行なうものである。20～80mmHg の減圧下で 70℃ 以下、特に 25～60℃ の沸騰温度で運転することが好ましい。次に該カラム 1 内には、3 次元配置とした加熱手段 2 を設け、この加熱手段 2 は、その下部を上記写真処理廃液の貯留部 4 に浸し、該写真処理廃液

廃液中に浸漬するより蒸発速度が高いからである。

さらにこのカラム 1 内の上部には冷却手段 8 A を設けて、下部より上がってきた水蒸気を捕らえて冷却凝縮して、水滴として回収するように構成されている。これは発生蒸気によって、このカラム 1 内の減圧バランスが崩れ、減圧装置 7（本実施例ではエジェクターを使用）で規定の減圧状態を維持するために多大の負荷がかかるのを軽減する効果がある。即ち発生蒸気によりカラム 1 内の圧力が上昇するところをすぐさま冷却凝縮して圧力上昇を抑制する。

加熱手段 2 の表面温度は、好ましくは 100℃ 以下で、特に、20℃～60℃ が最も好ましい。

上記加熱手段 2 にヒートポンプの放熱部を用い、上記冷却手段 8 A および水回収容器 9 内に設けた冷却手段 8 B にヒートポンプの吸熱部を使用している。

そして加熱手段 2 を構成するヒートポンプの凝縮器をチャージさせるチャージパイプ 25 および該

を加熱するようにし、その上部は、該写真処理廃液の貯留部から突出して空中にあり、この部分に、該写真処理廃液を、上記貯留部から電磁弁 6 の開による減圧吸引による液給送手段をもって、散布するようにし、散布滴下過程で加熱パイプに付着したスラッジを洗い落とす。この液供給は、LC（レベルセンサー）によりカラム内液面を維持するように供給する。

ここで蒸発した水分は、このカラム 1 内の上部に冷却手段 8 A と凝縮水の案内部及び水受け 8 C を設けることによって、コンパクト化と、カラム内の減圧安定化のために寄与する。一方、上記の蒸発濃縮を繰り返して、高濃度に固形化した成分は、このカラム 1 の下部より掻き出し棒 3 によってスラッジを掻き出し、該スラッジを用意した容器 12 に受け取り回収する。本実施例において、加熱手段 2 を液中と空中とにまたがる 3 次元配置とした理由は、液中部分は主に写真処理廃液の加熱蒸発に当たり空中の部分は発生蒸気を更に加熱し、移動促進させる効果があり、全加熱パイプを

加熱手段 2 の後に供給廃液の予備加熱部 37 を設け、その後膨張弁の役目をするキャピラリーチューブ 26 や、冷却手段 8 A のアウト側に配設される冷媒用のコンプレッサー 21 およびその冷媒を空冷凝縮させる空冷凝縮器 22、およびそのファン 24 とファンモータ 23 はカラム 1 の外に置かれている。

また、加熱手段 2 の凝縮器を通りキャピラリーチューブ 26 から、水回収容器 9 内の冷却手段 8 B に接続した上で、更にその延長が冷却手段 8 A としてカラム 1 内の上部蒸気凝縮部 5 の冷媒蒸発器に接続され、カラム 1 外のコンプレッサー 21 に送るようにしてある。

そして、水回収容器 9 内の冷水は水循環ポンプ（P-2）33 によって減圧装置のエジェクター（2ヶ以上並列が好ましい）7 に運ばれ、カラム 1 上部の蒸気凝縮部 5 の凝縮液回収口 8 C からパイプ 34 で引かれた水を水回収容器 9 に入れると共に、カラム 1 内の減圧を行うようにしてある。

また、水回収容器 9 からオーバーフローした水

はパイプ36によって水槽35に送られる構成である。

次に、後記実施例に用いた写真処理廃液の蒸発濃縮処理装置の他の実施例(第2実施例)について第2図に示す正面図を用いて説明する。

熱源41を内蔵する温度コントロール式オイルバス42に、エアーポンプ43と温度センサー44を有する耐熱性カラム45を浸漬してあり、該カラム45中の写真処理廃液の蒸発温度を、オイルバス42温度とエアーポンプ43のエアー導入力との調節によって、高・低温度コントロールできる構成である。そして蒸発された蒸気は、水道水の導入口46及び導出口47を有するコイル式冷却濃縮器48によって冷却濃縮されて水槽49に溜まる構成である。

次に、本発明に用いられるイオン交換樹脂処理装置の一実施例を第3図に基き説明する。

前記水槽35又は49に直接、または故例えば等水槽35又は49の蒸発凝縮水を導入貯留する別の水槽60に、陽イオン交換樹脂61を収納したイオン交換カラム62を設置し、ポンプ63によって水槽60(又

は35若しくは49)中の蒸発凝縮水をイオン交換カラム62を通過するように循環する構成である。

本発明におけるイオン交換樹脂処理とは、各種の陽イオン交換樹脂と、写真処理廃液から得られた蒸発濃縮液とを接触させることによって行うことができ、陽イオン交換樹脂としては、例えば三次元に重縮合した高分子基体に官能基を結合した陽イオン交換樹脂がある。

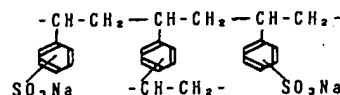
本発明に用いられる陽イオン交換樹脂は、例えば、三変化成磷製ダイヤイオン、ロームアンドハース磷製アンバーライト、ユニチカ磷製ユニセック等市販されているものから入手可能である。

強陽イオン交換樹脂の例は、

置換基として $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ を含むもの、

例えば

(具体例1)

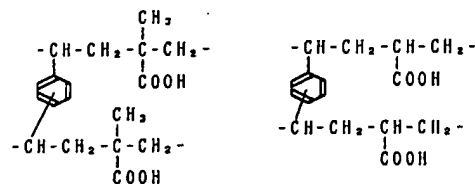


弱陽イオン交換樹脂の例は、

置換基として $-COOH$ 、 $-COONa$ を含むもの、

例えば

(具体例2)



等がある。

これらイオン交換樹脂は $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$ 水溶液により $-NH_4$ 体等は $Na$ 体に再生でき、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、その他酸水溶液により、吸着後の $-NH_4$ 体等は $H$ 体に再生できる。

制御

本発明の写真処理廃液の処理装置における制御は主として、

- (1) ストックタンクへの写真処理廃液の排出
- (2) ストックタンクから蒸発濃縮処理装置への写真処理廃液の供給

(3) 蒸発濃縮処理装置の作動

(4) 蒸発濃縮処理済み廃液に対する本発明のイオン交換樹脂処理装置による処理

の各事項について自動制御することが好ましい。

本発明に好ましく用いられる写真処理廃液の処理装置は、特に、単一ないし少数の自動現像機が配備されている写真処理施設において、自動現像機に組み込むか、或はその近傍に配置して用いる。そして完全に又は大部分自動制御により写真処理廃液を処理する構成のものが好ましい。

なお、以上の実施例は各処理槽からのオーバーフロー液をストックタンクを介して間接的に蒸発濃縮処理装置に受入れる場合について主に説明したが、ストックタンク等を設けず、直接蒸発濃縮処理装置に受入れてもよい。

[発明の効果]

本発明によれば、公害規制のきびしい地域の公害規制値をクリアし、凝縮液の一般河川、海等への排出を可能とすることができる。

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明の詳細を説明するが、これにより本発明の実施態様が限定されるものではない。

## 実施例 - 1

前記第1図に示す第1実施例、及び第2図に示す第2実施例の蒸発濃縮処理装置を用いて蒸留液（凝縮液）を得、この凝縮液を第3図に示すイオン交換樹脂処理装置を用いて処理を行った。

尚、第2実施例に示す装置を用いた処理では、オイルバス温度とエアポンプ容量を調節し、廃液蒸発温度を調整した。

廃液は下記カラーネガフィルム処理廃液とペーパー処理廃液とを混合（1：1）したものを用いた。

1/12倍まで濃縮処理した時の蒸留液について、イオン交換樹脂処理を行ったものと、行わなかったもののNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン濃度とI<sub>2</sub>消費量を測定し、その結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、本発明によれば、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン濃度及びI<sub>2</sub>消費量ともに法定基準を下回り、下水道への放流が可能となる。

廃液（被処理混合廃液）

カラーネガフィルムとして市販のコニカ製、富士フィルム製、コダック製のASA100,400のフィルムを下記処理工程仕様および処理液仕様で処理した。

処理工程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	3分15秒	38℃	12 ml
漂白	45秒	37℃	1.5 ml
定着	1分30秒	37℃	10 ml
安定化	60秒	37℃	10 ml
乾燥	60秒	70℃	—

（補充量は100cm<sup>2</sup>当たりの値である。）

但し、定着槽は2槽カウンターカレント（45秒、2槽）、および安定槽は3槽カウンターカレント（20秒、3槽）で行った。

使用した処理液組成は下記の通りである。

第 1 表

		第2実施例方式 での蒸発温度				第1実施例 方式での 蒸発温度
		100℃	85℃	70℃	55℃	35℃
イオン交換樹脂処理 ナシ	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	4000	3500	2500	2000	1500
	I <sub>2</sub> 消費量 ppm	750	400	200	160	100
イオン交換樹脂処理 SK-1B*のH体 100ml/蒸留液1ℓ	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	1300	900	100	ゼロ	ゼロ
	I <sub>2</sub> 消費量 ppm	730	400	200	160	100

\*三菱化成工業ダイヤイオン強陽イオン交換樹脂で  
前記具体例1のもののH体。

## 【発色現像タンク液】

炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	4g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩	4.8g

水酸化カリウム 1.2g

水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムまたは50%硫酸を用いてpH 10.06に調整する。

## 【発色現像補充液】

炭酸カリウム	40g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	7g
臭化ナトリウム	0.5g
ヒドロキシアミン硫酸塩	3.1g



4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-  
(β-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩  
6.0g

水酸化カリウム 2g

水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH 10.12に調整する。

#### 〔漂白タンク液〕

1-3-プロピレンジアミン四酢酸第2鉄  
アンモニウム 150g

酢酸(90%水溶液) 50ml

臭化アンモニウム 150g

水を加えて1ℓとし、アンモニア水または水酢酸を用いてpH 4.4に調整する。

#### 〔漂白補充液〕

漂白タンク液のpHを、酢酸でpH 4.2に調整したもの。

#### 〔定着タンク液および補充液〕

チオ硫酸アンモニウム 250g

亜硫酸アンモニウム 20g

例示〔A'-7〕(アンモニウム塩) 2g

水を加えて1ℓとし、酢酸とアンモニア水を用

亜硫酸カリウム 0.2g

塩化ナトリウム 1.5g

炭酸カリウム 32.0g

3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-  
(β-メタンスルホアミドエチル)  
-アニリン硫酸塩 5.5g

蛍光増白剤(ジアミノスチルベン系) 1.0g

ジエチルヒドロキシルアミン 5.0g

ジエチレントリアミンペンタ酢酸 3.0g

臭化カリウム 2mg

1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-  
ジズルホン酸-ナトリウム塩 0.2g

水を加えて全量を1ℓとし、KOHとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でpH 10.15とする。

#### 〔発色現像補充液〕

発色現像タンク液の3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホアミドエチル)-アニリン硫酸塩の量を7.0g/ℓとし、臭化カリウムをゼロとしpH値を10.60とする。

いてpH 6.8に調整する。

#### 〔安定タンク液および補充液〕

ホルムアルデヒド(37%溶液) 1ml

5-クロロ-2-メチル-4-  
イソチアゾリン-3-オン 0.05g

エマルゲン810 1ml

ホルムアルデヒド重亜硫酸  
付加物ナトリウム 2g

水を加え1ℓとし、アンモニア水および50%硫酸にてpH 7.0に調整した。

一方、コニカ調製コニカカラーQAペーパーを下記の処理工程と処理液で処理した。

処理工程	温度	時間	補充量	槽数
(1) 発色現像	38℃	30秒	200ml/m <sup>2</sup>	1槽
(2) 漂白定着	33℃	25秒	100ml/m <sup>2</sup>	1槽
(3) 安定化	33℃	30秒	500ml/m <sup>2</sup>	3槽 (注1)

(注1) 3槽法はカウンターカレント方式で行う。

#### 処理液組成

##### 〔発色現像タンク液〕

トリエタノールアミン 10ml

#### 〔漂白定着タンク液および補充液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄  
アンモニウム2水塩 60g

エチレンジアミンテトラ酢酸 3g

チオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 140ml

亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 27.5ml

水を加えて全量を1ℓとし、炭酸カリウムまたは水酢酸でpH 5.8に調整する。

#### 〔安定タンク液および補充液〕

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 2g

Bicla 0.3g

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.7g

蛍光増白剤(ジアミノスチルベン系) 1.0g

ケイソンWT(注) 0.5g

(注) ロームアンドハース社製

各々水洗代替安定液の総補充量が安定タンク容量の3倍となるまで連続処理を行った。

上記処理によって生じるオーバーフロー液であって、〔発色現像液のオーバーフロー液〕：

〔漂白液のオーバーフロー液〕：〔定着液のオーバーフロー液〕：〔水洗代替安定液のオーバーフロー液〕＝3：3：3：5の比率で混合したネガ廃液を以下写真処理廃液（A）といい、〔免色現像液のオーバーフロー液〕：〔漂白定着液のオーバーフロー液〕：〔水洗代替安定液のオーバーフロー液〕＝3：3：5の比率で混合したペーパー廃液を以下写真処理廃液（B）という。上記写真処理廃液（A）と（B）との1：1で混合したものを被処理混合廃液とした。

#### 実施例-2

第1図に示す第1実施例における、蒸発処理装置での蒸留液を、第3図に示すイオン交換樹脂処理装置を用いて、下記(1)～(6)要領で処理した。

蒸留液の $\text{NH}_4^+$ イオン1500ppm、pH10.2である。

- (1) WK-20\*\*\*のH体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン110ppm pH5.8である。

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH12.7であり、このままではpHが高く、塩酸で中和することが中性となり好ましい。

樹脂のNa体への再生は強酸性樹脂より、弱酸性樹脂の方が低濃度のNaOHやNaClで再生できて好ましく、上記(3)、(4)は性能同等であり、再生操作からは上記(3)の弱陽イオン交換樹脂が好ましい。

\*\*\*三変化成錳製ダイヤイオン強陽イオン交換樹脂で前記具体例1のもの。

- (5) WK-20のH体とNa体を7：3の比率で混合し、蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH7.2であり、非常に好ましい。

- (6) SK-1BのH体とNa体を7：3の比率で混合し、蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH7.2であり、非常に好ましい。

り、 $\text{NH}_4^+$ イオンの量が減ったが完全でない。

\*\*\*三変化成錳製ダイヤイオン弱陽イオン交換樹脂で前記具体例2のもの。

- (2) SK-1BのH体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH2.3であり、このままではpHが低く、NaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ で中和することで中性となり好ましい。特に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ はバッファ機能があり、適量で添加量がずれても中性pHとなり好ましい。

- (3) WK-20\*\*\*のNa体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH12.7であり、このままではpHが高く、塩酸で中和することが中性となり好ましい。

\*\*\*三変化成錳製ダイヤイオン弱陽イオン交換樹脂で前記具体例1のもののNa体。

- (4) SK-1B\*\*\*のNa体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

一方、上記(2)の樹脂を下記(7)～(9)のごとく変更した。

- (7) SK-1BのRb<sup>+</sup>体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン800ppm、pH10.9であり、Rb<sup>+</sup>体はH体、Na体に比較して劣る。

- (8) SK-1BのK<sup>+</sup>体で蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン500ppm、pH10.8であり、K<sup>+</sup>体はH体、Na体に比較して劣る。

- (9) SK-1BのH体とK体を7：3の比率で混合し、蒸留液を処理した。

樹脂(Resin)100ml/蒸留液1l

処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン0ppm、pH2.5であり、上記(5)、(6)のような混合した効果がない。

#### 実施例-3

第1図に示す第1実施例と第3図に示す装置と

で処理した。即ち、前記被処理混合廃液を硫酸水素ナトリウム添加でpH 5.5に調整し、第1実施例方式で蒸発濃縮処理し、蒸留液を第3図に示す方式でSK-1BのNa体で処理した。処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオンゼロ、pH 7.3であり、非常に好ましかった。また、第1図の装置の処理速度は、酸（硫酸水素ナトリウム）添加なしでは1.7 $\text{L/hr}$ 平均であったが、酸添加では2.5 $\text{L/hr}$ 平均であり、処理速度が増加し、非常に好ましい。

#### 実施例-4

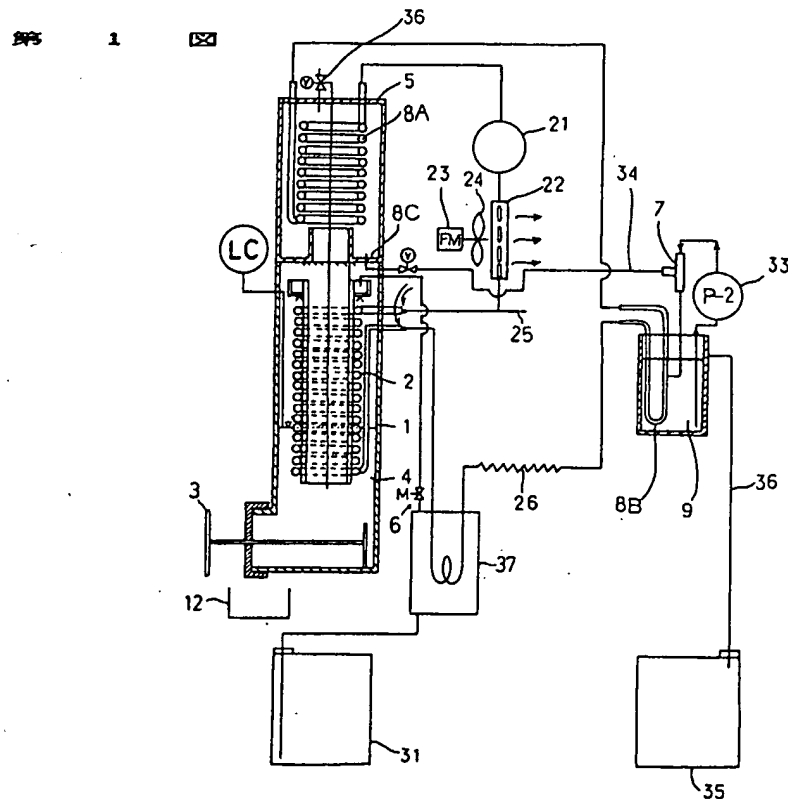
前記被処理混合廃液の蒸留液をSK-1Bで処理し、SK-1Bを硫酸水素ナトリウム水溶液（ $\text{H}^+$ と $\text{Na}^+$ を含む酸性溶液）で再生し、再生排液を第1図方式で蒸発濃縮処理する写真廃液に添加するシステムとした。

その結果、第1図方式の蒸発速度は2.5 $\text{L/hr}$ であり、蒸留液の処理後の液は $\text{NH}_4^+$ イオン10ppm、pH 6.8となり、非常に好ましい連続運転が可能であった。

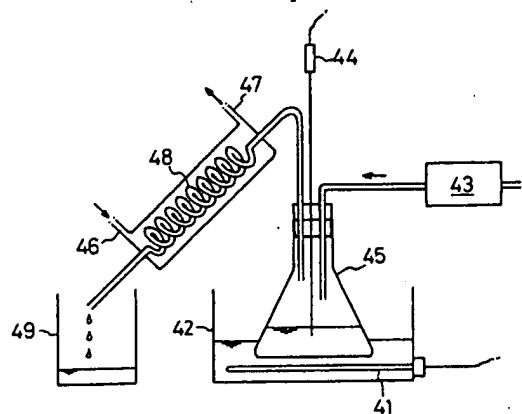
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蒸発濃縮処理装置の第1実施例を示す断面図、第2図は同じく第2実施例を示す正面図、第3図は本発明の陽イオン交換樹脂処理装置の一実施例を示す断面図である。

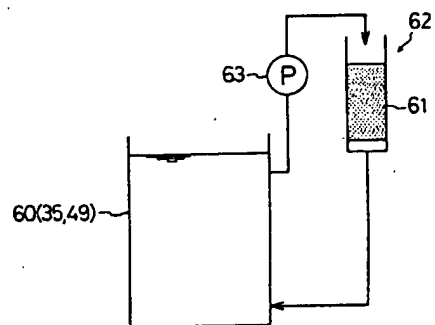
特許出願人      コニカ株式会社  
代理人          弁理士 坂口 信昭



第 2 図



第 3 図



PAT-NO: JP404035800A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04035800 A

TITLE: TREATMENT FOR VAPORIZING AND CONCENTRATING  
PHOTOGRAPHIC PROCESSING WASTE LIQUID AND TREATING EQUIPMENT

PUBN-DATE: February 6, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUREMATSU, MASAYUKI

GOSHIMA, NOBUTAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KONICA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02142669

APPL-DATE: May 31, 1990

INT-CL (IPC): C02F009/00, C02F001/04 , C02F001/42 , G03D003/00

US-CL-CURRENT: 203/41

ABSTRACT:

PURPOSE: To satisfy the environmental pollution control value in the area severe in environmental control and to discharge condensate to a general river and sea, etc., by regulating the vaporization temp. of photographic processing waste liquid to the specified temp. or below and bringing the condensate into contact with cation exchange resin.

CONSTITUTION: A decompression means 7 is connected to the upper steam condensation part 5 of a column 1 and this column is decompressed. Further the lower part of a heating means 2 is immersed in photographic

processing waste  
liquid of a storage part 4. This waste liquid is heated and  
vaporized at  
~70°C vaporization temp. The steam generated thereby is cooled  
by a  
cooling means 8A, condensed and recovered as water droplets. These  
are held in  
a water recovery vessel 9 and a water tank 35. This condensate is  
brought into  
contact with cation exchange resin 61. As a result, this condensate  
satisfies  
the environmental pollution control value in the area severe in  
environmental  
pollution control and is discharged to a general river and sea, etc.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio